

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-502560

第3部第3区分

(43) 公表日 平成7年(1995)3月16日

(51) Int. Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 9 J 133/08	J D B	7442-4 J	
7/02	J J W	6904-4 J	
	J K F	6904-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-511862
 (86) (22) 出願日 平成4年(1992)12月21日
 (85) 翻訳文提出日 平成6年(1994)6月30日
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 2 / 1 1 1 5 6
 (87) 国際公開番号 W O 9 3 / 1 3 1 4 8
 (87) 国際公開日 平成5年(1993)7月8日
 (31) 優先権主張番号 8 1 6 , 5 9 3
 (32) 優先日 1991年12月31日
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ミネソタ マイニング アンド マニユファクチャリング カンパニー
 アメリカ合衆国、ミネソタ 55133-3427、セントポール、ポスト オフィス ボックス 33427、スリーエム センター (番地なし)
 (72) 発明者 エバーアーツ、アルバート アイ、
 アメリカ合衆国、ミネソタ 55133-3427、セントポール、ポスト オフィス ボックス 33427 (番地なし)
 (74) 代理人 弁理士 石田 敦 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再剥離型低溶融粘度アクリル系感圧接着剤

(57) 【要約】

本発明は、低級アルキルアクリレートと、高級アルキルアクリレートと、少なくとも1種の極性モノマーと、架橋剤とを含んで成る、永久再剥離型低溶融粘度アクリル系感圧接着剤に関する。

請求の範囲

1. a) アルキル基の炭素原子数が12~26個である高級アルキルアクリレート約10~約50重量%；

b) アルキル基の炭素原子数が4~12個である低級アルキルアクリレート約50~約90重量%；

(但し、前記高級アルキルアクリレートと低級アルキルアクリレートとのアルキル基が同時に12個の炭素原子を有することはない)；

c) 前記高級アルキルアクリレート及び低級アルキルアクリレートと共重合可能な少なくとも一種の極性モノマー；並びに

d) 実質的な接着剤の移行を防止するための十分な親油性を接着剤に付与する十分量の架橋剤；

を含んで成り、室温では実質的に粘着性を示すアクリル系感圧接着剤。

2. 前記極性モノマーが高極性である、請求の範囲1に記載の感圧接着剤。

3. 前記極性モノマーが、カルボン酸、シアノアルキルアクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリル及びこれらの混合物から成る群より選ばれた、請求の範囲2に記載の感圧接着剤。

4. 前記極性モノマーが中極性である、請求の範囲1に記載の感圧接着剤。

5. 前記極性モノマーが、ヒドロキシアルキルアクリレート、ハロゲン化ビニル、ビニルトルエン、スチレン、ヒドロキシアルキルメタクリレート、N-ビニルラクタム及びこれらの混合物から成る群より選ばれた、請求の範囲4に記載の感圧接着剤。

6. 前記高級アルキルアクリレートのアルキル基が13~26個の炭素原子を有する、請求の範囲1に記載の感圧接着剤。

群より選ばれた、請求の範囲11に記載の感圧接着剤。

13. 前記高級アルキルアクリレートのアルキル基が13~26個の炭素原子を有する、請求の範囲9に記載の感圧接着剤。

14. 前記架橋剤が、多官能性アジリジンアミド、多官能性アクリレート、金属イオン、多官能性メタクリレート、炭素置換ハロメチル-エートリアジン、ベンゾフェノン、アセトフェノン、シラン、多官能性イソシアネート及びモノエチレン系不飽和芳香族ケトンから成る群より選ばれた、請求の範囲11に記載の感圧接着剤。

7. 前記架橋剤が、多官能性アジリジンアミド、多官能性アクリレート、金属イオン、多官能性メタクリレート、炭素置換ハロメチル-エートリアジン、ベンゾフェノン、アセトフェノン、シラン、多官能性イソシアネート及びモノエチレン系不飽和芳香族ケトンから成る群より選ばれた、請求の範囲1に記載の感圧接着剤。

8. a) アルキル基の炭素原子数が12~26個である高級アルキルアクリレート約10~約50重量%；

b) アルキル基の炭素原子数が4~12個である低級アルキルアクリレート約50~約90重量%；

(但し、前記高級アルキルアクリレートと低級アルキルアクリレートとのアルキル基が同時に12個の炭素原子を有することはない)；

c) 前記高級アルキルアクリレート及び低級アルキルアクリレートと共重合可能な少なくとも一種の極性モノマー；並びに

d) 実質的な接着剤の移行を防止するための十分な親油性を接着剤に付与する十分量の架橋剤；

を含んで成る接着剤組成物を少なくとも一つの面に担持している接着剤被覆シート材料。

9. 前記極性モノマーが高極性である、請求の範囲8に記載の感圧接着剤。

10. 前記極性モノマーが、カルボン酸、シアノアルキルアクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリル及びこれらの混合物から成る群より選ばれた、請求の範囲9に記載の感圧接着剤。

11. 前記極性モノマーが中極性である、請求の範囲10に記載の感圧接着剤。

12. 前記極性モノマーが、ヒドロキシアルキルアクリレート、ハロゲン化ビニル、ビニルトルエン、スチレン、ヒドロキシアルキルメタクリレート、N-ビニルラクタム及びこれらの混合物から成る

明細書

再剥離型低粘度アクリル系感圧接着剤

発明の分野

本発明は、永久再剥離型低粘度アクリル系感圧接着剤に関する。詳細には、本発明は、低級アルキルアクリレート、高級アルキルアクリレート、極性モノマー及び架橋剤を含んで成る接着剤に関する。

発明の背景

接着が予期でき、支持体を損なうことなく意図的にめたり各種の支持体から繰り返し剥がすことができる原材料に付着した再剥離型感圧接着剤(PGA)には数多くの産業上の用途がある。例えば、マスキングテープ、剥離可能なラベルや事務用ノート、保護フィルム及び窓用テープなどはどれも金属、紙、プラスチック、樹脂などにそれぞれ素早く付着しなければならないが、同時にまた、特定の支持体表面に損傷を与えたり接着剤を残存させたりすることなくこうした様々な支持体からスムーズに剥がれることが必要である。

理想的には、支持体に依存して、再剥離型接着剤は、所望の支持体へ接着剤を素早く固定するのに十分な粘着性(または迅速粘着性)を提供し、また接着剤を除去する際に意図に損傷を与えない十分な剥離性を提供し、しかも支持体への接着剤の移行を制御するのに適当な親油性を示すことが必要である。時間と共に望ましくない剥離性の増大をもたらす過程である表面での接着剤の劣化を制限するために、親油性を制御する必要もある。こうした感圧接着剤の特性、特に再剥離型接着剤の特性のバランスをとることが場合によっては困難なことになっている。

米国特許第3,691,140号明細書(Silver)は、第一の支持体には着しているものが第二の支持体に移着した場合に第一支持体または第二支持体を剥離させることなく第二支持体から容易に剥がすことができる、中央の、元来粘着性である感圧接着剤微小球を使用することについて記載している。微小球接着剤は、高い粘着性を示すが、このような第二支持体の接着面へ移行する傾向がある。

米国特許第5,045,588号明細書(Delgado)は、ユニークな形態によって、中央のアクリレート系微小球をベースにした「移動性の」接着剤よりも、剥離強さや切断強度が高く且つ支持体への接着剤移行量が少ない、中央の、元来粘着性である感圧接着剤アクリレート系微小球について記載している。

米国特許第4,599,265号明細書(Essay)は、剥離強さの高い接着剤について記載している。記載されている接着剤はアクリレート系であり、粘着性が低く、しかも通常の各種支持体からの剥離性を維持している。Essayは、共重合体接着剤において断鎖長が炭素原子4〜12個のアシルアクリレートに続いて活性モノマー（最高3モノマーまでのアクリル酸などの高活性モノマー）を低濃度で添加し、且つテープの接着剤層を塗布することによって、バランスのとれた必要な低粘着性と高剥離強さを再剥離接着剤へ付与できることを教示している。Essayの接着剤にまつわる欠点の一つは、硬化する前に紙などの支持体を通して接着剤モノマーが透過する恐れがあることである。こうした透過は、支持体へ損傷を与えるので望ましくはない。

米国特許第4,737,558号明細書(Kellen et al.)は、少量のラジカル重合性光阻液剤（モノエチレン系不飽和芳香族ケトン、最も好ましくは4-アクリロイル-オキシ-ベリゾフェノン）を少なくとも1種のアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートへ添

のアルキルアクリレートは4個以上の炭素原子を含有する。第一アルキルアクリレートの混合物を使用する場合、第一アルキルアクリレートは1〜14個の炭素原子を含有することができる。炭素原子の半分は、混合物中に4個以上の炭素原子を含有すべきである。

P S Aを使用する際には、これらの再剥離性と、ホットメルト処理可能な接着剤の処理時、経済的及び環境的利点を組み合わせることも望ましい。今までアクリル系ホットメルトP S Aを開発するために払われてきた努力のほとんどは限定されたものであるが、それは、このような性質が、室温では剥離強さが不十分であるか、または現在の溶融処理装置での高温で使用する場合でもえも粘度が高すぎるからである。上記のように、十分な剥離強さを維持することは、永久再剥離型P S Aを配合する上で重要な因子の一つである。

典型的には、微小球ではないアクリル系ポリマーP S Aの剥離強さは様々な方法で改善することができるが、それぞれの方法には、特にP S Aの粘着性を低く維持したい場合には、欠点がある。アクリル系ポリマーの分子量を高くして剥離強さを改善することはできるが、許容できない粘着性の上昇も避けられなくなる。多くの接着剤問題において有用な特性である剥離強さを改善するため、アクリル酸などの活性モノマー含有量を増加させてもよい。しかしながら、米国特許第3,008,850号明細書(Ulfich)に記載されているように、活性モノマー含有量を増加させると付着性もさらに増大させてしまう。最後に、接着剤の共有架橋によって剥離強さを高めることができる。共有架橋は、必要とされる剥離強さの増大をもたらすが、溶融処理加工の可能性を排除してしまう。

米国特許第4,554,324号明細書(Rusman et al.)は創発的架橋について記載している。Rusmanらは、アクリレート類に高活性分子量酸化部分をグラフトすることによる改良アクリレート主鎖の化学的

変することによって、粘着性、そしてその結果生じる接着性の増大を調節する。P S A配合物の使用について記載している。Kellenらの接着剤は、皮膚用接着剤として配合されており、また時に紙に対しては剥離的すぎると考えられている。

米国特許第3,635,754号明細書(Beede)は、融点が35℃よりも高く且つガラス転移温度(T_g)が5℃よりも低い、感圧型多相感圧接着剤ポリマーの使用について記載している。室温では、接着剤は不粘着性である。その温度では、結晶相または無結晶相と非結晶相または不規則相とが共存する。皮膚温（約35℃）では、ポリマーが粘着性を示すのに十分に非晶性となる。この現象は、接着剤を塗布することによって生じるので支持体から剥離することができるが、その際、無結晶の結晶化によって、接着剤が支持体へ移行することを妨げるに十分な剥離強さが得られる。

国際特許出願第80/13420号明細書(Stewart et al.)は、所定の温度範囲にわたり不粘着性から粘着性へと急速に転換する、感圧型多相感圧接着剤について記載している。Beedeの多相接着剤と同様に、この温度依存性接着剤もまた、無結晶の結晶化可能なモノマー、とりわけ、 α - β - γ - δ - ϵ - ζ - η - θ - ι - κ - λ - μ - ν - ξ - \omicron - π - ρ - σ - τ - υ - ϕ - χ - ψ - ω アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートをはじめとする炭素原子数が10個以上の線状脂肪族鎖を有するようなモノマー、を適量に選定することが重要である。Stewartらは、共重合性モノマーの混合物を使用した場合には、これらの組成物が結晶化可能な鎖をもったモノマーを50重量%以上含有しなければならないと明記している。しかしながら、室温では、これらの接着剤は実質的に不粘着性となる。

米国特許第4,038,454号明細書(Lehman et al.)は、第一アルキルアクリレートまたは第一アルキルメタクリレートと接着剤との混合物のいずれかを含有感圧接着剤について記載している。Lehmanら

は、粘着性、そしてその結果生じる接着性の増大を調節する。P S A配合物の使用について記載している。Kellenらの接着剤は、皮膚用接着剤として配合されており、また時に紙に対しては剥離的すぎると考えられている。

このように、時間と共に粘着性が過剰に増大することなく且つ支持体上に接着剤残物を付着させたり損傷を与えたりすることなく、各種支持体から剥離させるために配合可能な、バランスのとれた優れた粘着性と、剥離強さと、そして剥離強さを室温で示す再剥離型アクリル系感圧接着剤に対するニーズが存在している。

発明の要旨

本発明は、バランスのとれた優れた粘着性と、剥離強さと、そして剥離強さを室温で示す再剥離型アクリル系感圧接着剤を含む、本発明の接着剤は、時間と共に粘着性が過剰に増大することなく且つ支持体上に接着剤残物を付着させたり損傷を与えたりすることなく、各種支持体から剥離させることができる。

本発明の感圧接着剤は、

a)アルキル基の炭素原子数が12〜28個である少なくとも1種の高炭素アルキルアクリレート約10〜約50重量%；

b)アルキル基の炭素原子数が4〜12個である少なくとも1種の低炭素アルキルアクリレート約50〜約90重量%；

（但し、前記高炭素アルキルアクリレートと低炭素アルキルアクリレートとは同時に炭素原子数12個のアルキル基を有することはできない）；

c)前記高炭素アルキルアクリレート及び低炭素アルキルアクリレート

[illegible]

本報の好ましい発展は、読者のキルギア・クリートは、
読者のキルギア・クリートは、

本説明は、本父新機望下タリル各機望機望図物を添付した
図に機望機望下タリル各機望機望図物を添付した

本発明の高熱安定低粘度粘着アクリル系壓着剤は、以下の４成分：(1) アクリル基が約４～１２個の炭素原子を含む少なくとも１種の低級アルキルアクリレート、(2) アクリル基が約１２～２６個の炭素原子を含む少なくとも１種の高級アルキルアクリレート、(3) 少なくとも１種の脂肪酸モノマー及び(4) 接着剤、架橋強さを増大させるのに十分量の架橋剤、を含んで成る。

本発明の保護膜は、低誘電率樹脂を被覆する上下両面に導体または分岐状の導線アルキルアクリレートまたはメタクリレートエスカルは、アルキル基が約 μ m〜10 μ mの距離隔子を有し、導体または分岐状の非第三アルキルアルコールの一官能性不飽和アクリレートまたはメタクリレートエスカルである。これらの保護膜及び分岐状アクリレートは、導体接着剤分野ではよく知られているように、防錆性をもった材料をならす結露防止や腐食ガス排出機構といった特徴を付与する。本発明に用いられる従来の保護アルキルアクリ

リレート、イソトリデシルアクリレート、n-デカデシルアクリレート、n-デカデシルメタクリレート、n-ヘキサデシルアクリレート、n-ヘキサデシルメタクリレート、n-オクタデシルアクリレート、n-オクタデシルメタクリレート、エイコサニルアクリレート、ヘキサコサニルアクリレート及びこれらの混合物が含まれるが、これらには限定されない。好ましい長い鎖長を有するアクリレート及びメタクリレートには、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、オクタデシルアクリレート、オクタデシルメタクリレート、ヘキサコサニルアクリレート、エイコサニルアクリレート及びイソトリデシルアクリレートが含まれる。

[illegible]

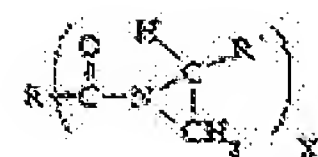
高活性モノマーには、1官能性、2官能性及び多官能性のカルボン酸及び塩、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸及びフマル酸が含まれる。他の適当なモノマーには、シアノアルキルアクリレート、アクリルアミド及びα-アクリロニトリルが含まれる。

中極性モノマーには、 α -ビニルオクタン、例えは α -ビニルセロリドン、 α -ロゲン化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルトルエン、スチレン、ヒドロキシアルキルアクリレート及び、又はメタクリレートが含まれるが、これらに限定はされない。 α -ヒドロキシエチルメタクリレート及び α -ヒドロキシプロピルメタクリレートが適当な中極性モノマーの例である。

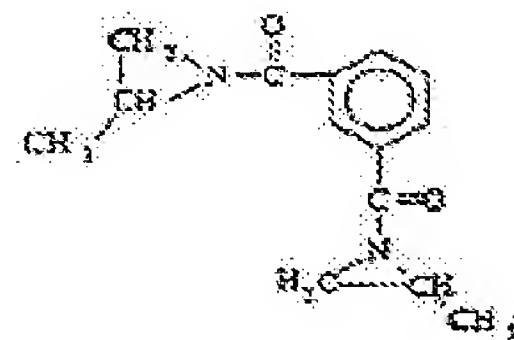
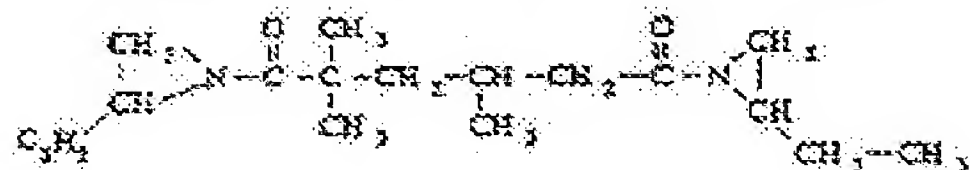
[illegible]

本発明の接合剤を調製する上で好適な高純アルキルアクリレートまたはメタクリレートモノマーは、アルキル基が約12〜約26個の炭素原子を含む非第三アルキルアルコールの一次炭酸不飽和アクリレートまたはメタクリレートエステルである。好ましくは、アルキル基は約13〜約25個の炭素原子を有する。これらのアクリレート及びメタクリレートエステルの良い例は、ポリマーの結晶性分子鎖を増大してポリマーの腐蝕性度を低減するものと理論付けられる。本発明で用いられる酸液では、銲液は銲液では実質的な結晶化を起さず、得られるポリマーは非晶質となる。実質的な結晶化が存在すると、物質の接合率が増進し、腐蝕性剤の配着性を低下させてしまう。これらのアクリレート及びメタクリレートエステルの長いアルキル鎖はまた接着剤の非極性を増大するため、水素結合、酸-塩基相互相互作用などの特殊な分子間相互作用が低減され、このような相互作用を受けやすい支持体と接着剤との間に適切な付着性の増大をもたらすことになる。

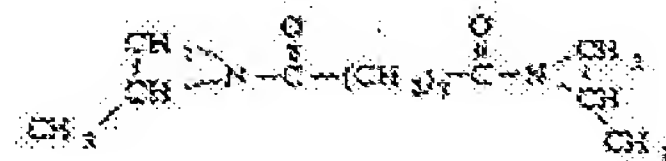
本発明に用いられる長い鎖鎖を有するアクリレート及びメタクリレートエニルの例には、ラウリルアクリレート、ラウリルメタク



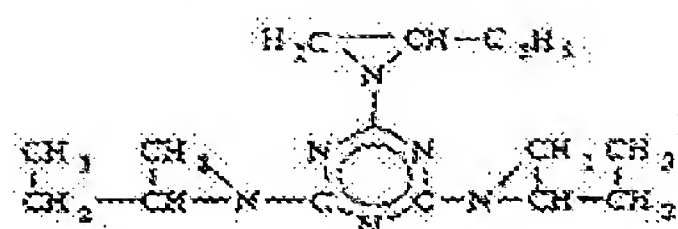
上式中、 R はアルキル基または芳香族基のいずれかであることができる。また R' は水素またはアルキル基であることができる。通常の多官能性アジリジン系には、下式で示される I-1 (1,3-ブエニレンジカネボニル) ビス (2-メチルアジリジン) が含まれる。

[illegible]

本報類に採用されるならに別の紙を縫合すシリジンを下は、下
部が米田なる。シリジンはオウゴン（2-メチルシリジン）であ
る。



適当な多官能性アクリジンの別の例は、下式で示される2,4,6-トリス〔2-エチル-3-アクリジニル〕-1,3,5-トリアジンである。



カルボン酸部分を使用した場合に用いるのに適当な別の架橋剤群には金属イオン系架橋剤が含まれる。適当な金属イオン系架橋剤の例として、銅、亜鉛、アルミニウム及びクロムが挙げられる。

特に好ましい金属イオン系架橋剤は、E. I. du Pont de Nemours 社から商品名 Tysor で市販されているオルトチタン酸のキレート化エステルである。特に好ましい Tysor は、アセチルアセトン錯チタンである Tysor AA である。

2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシ官能性中極性モノマーを使用する場合には、多官能性イソシアネート系架橋剤を使用してもよい。有用な多官能性架橋剤には、トルエンジイソシアネートなどの芳香族多官能性イソシアネート、ビス〔4-イソシアナトフェニル〕メタンなどのアラルキレン多官能性イソシアネート、ビス〔4-イソシアナトヘキシル〕メタンなどの脂肪族多官能性イソシアネート、及びヘキサメチレンジイソシアネートやテトラメチレンジイソシアネートなどの脂肪族多官能性イソシアネートが含まれる。

本明細書ではどれも参照することによって取り入れている米国特許第4,329,384号(Vesley et al.), 同第4,329,550号(Vesley)及び同第4,379,201号(Vesley)等明細書に記載されているような発色団置換ハロメチル-ε-トリアジンもまた、さらなる溶融処理や溶剤

ンゾフェノンが含まれ、本明細書ではこれらの特許明細書を参照することによって取り入れる。

本発明の架橋剤は、12~26個の炭素原子を有する少なくとも1種の線状または分岐状のアルキルアクリレートまたはメタクリレートを約10~約50重量%、少なくとも1種の低級アルキルアクリレートを約50~約90重量%、接着剤へ架橋性を付与するのに十分量の架橋剤、及び最高約5重量%の少なくとも1種の高極性モノマーまたは代わりに最高約30重量%の少なくとも1種の中極性モノマーを含まなければならない。一般に、架橋剤の量は全組成物の約0.05~約1.0重量%の範囲にある。しかしながら、架橋剤使用量は使用する架橋剤のタイプによって変化する。原料から接着剤が支持体へ目に見えるほど移行することのないように、十分量の架橋剤を使用すべきである。例えば、多官能性アクリジンアミドを使用する場合、架橋剤量は全組成物の約0.10~約0.5重量%の範囲にあるが、Tysor AAの場合には、架橋剤量は全組成物の約0.1~約0.75重量%の範囲にある。この範囲は、被塗面に付着するのに十分な粘着性を付与し、また接着剤が塗布されている支持体を被塗面から容易に剥がすことができるような十分な粘着性を付与する。

光架橋可能な接着剤は、懸濁重合法、乳化重合法及び溶液重合法によって重合することができる。好ましい方法の溶液重合法では、スターラーと、温度計と、凝縮器と、添加漏斗と、サーモウェッチとを具備した反応容器へ、溶剤及び非重合性架橋剤と一緒にモノマーを装填する。反応容器を装填した後、凝縮した熱溶剤溶液を添加漏斗へ加える。次いで、内容物を含む反応容器と添加漏斗との全体を真空でバースして不活性雰囲気を選択する。バース後、容器内の溶液を約55℃へ加熱して開始剤を添加する。約20時間後には88~92%の転化率が得られる。

キャストを必要としない組成物や用途によって好ましい架橋剤である。

再剥離型圧接着剤組成物の凝集強さを増強する別の架橋剤には、多官能性アクリレート及びメタクリレート、ベンゾフェノン誘導系及びアセトフェノン誘導系光架橋性化合物が含まれるが、これらに限定はされない。

好ましい架橋剤は、本発明の接着剤を調製する際に用いられる処理後に使い選ばれる。例えば、熱硬化が必要な場合、炭い接着剤を溶液塗布する場合には、多官能性アクリジンアミドや金属イオンを使用する。最初の重合後にさらなる溶融処理を必要としない組成物には、1,4-ブタンジオールジメタクリレートや1,8-ヘキサンジオールジメタクリレートなどの多官能性アクリレート及びメタクリレートを架橋剤として使用することができる。本発明における架橋剤として使用可能なさらに別の多官能性アクリル系モノマーが、米国特許第4,379,201号明細書(Hellmann et al.)に記載されており、本明細書ではこれを参照することによって取り入れる。

シラン類もまた架橋剤として使用できる。適当なシランには、モノエチレン系不飽和官能基を有するトリアルコキシシランが含まれる。他の適当なシランには、モノエチレン系不飽和官能基を有するジアルコキシまたはモノアルコキシ置換シラン類をもったシランが含まれる。

最初の重合後にさらなる処理を要して紫外線照射によって架橋を受ける本発明の組成物は、いくつかの好ましい種類の架橋剤を使用することができる。これらの架橋剤には、上記のVesley特許明細書に記載されているような発色団置換ハロメチル-ε-トリアジンや、Kellenらの米国特許第4,737,558号明細書に記載されているモノエチレン系不飽和芳香族ケトン、特に4-アクリロイル-オキシ-ベ

その被塗面を支持体上に塗布する場合であれば、さらなる処理は望まれず、そのコーティングを紫外線照射によって硬化させることができる。

溶液をキャストせず、代わりにホットメルトコーティングが望まれる場合には、溶液をストリップする。混合物をシリコン化レリースライナーへ適用し、それをオープン乾燥することによって溶液をストリップする。すると、接着剤製品が固形形で残る。次いで、接着剤を約145℃~約170℃に加熱して溶融粘度を低下させ、適当な支持体上に塗布し、そして紫外線を照射して硬化させる。

本発明の接着剤を適用する別の方法は、モノマー混合物をコンシステンシーがシロップ状になるまでUVで予重合させた後、架橋剤を添加する方法である。次いで、このシロップ状混合物を支持体上にナイフ塗りし、そして不活性雰囲気中でUVを当てて完成した接着剤コーティングを得る。

本発明の接着剤は、スターラーと、温度計と、サーモウェッチと、凝縮器とを具備した反応容器へ、溶剤、開始剤及びシラン架橋剤と一緒にモノマーを装填することによっても重合させることができる。反応容器へモノマーを装填した後、内容物を含む反応容器全体を真空でバースし、そして55℃へ加熱する。約20時間後には、97~98%の転化率が得られるはずである。次いで、支持体上に材料を塗布してオープン内で乾燥する。典型的には、塗布工程及びオープン乾燥工程の前に溶液を溶剤へ添加することができる。凝分存在下で乾燥した接着剤が得られ、さらなる処理は不要である。

本発明の再剥離型PVAは、その粘度に依存して、様々な常用の塗工法、例えばロールコーティング、ナイフコーティング、ホットメルトコーティングまたは押出し法をいずれも採用して塗布してもよい。本組成物を、適当な柔軟性または非柔軟性の支持体やシート

の少なくとも片面の少なくとも一部に適用して硬化させることによりP S A塗布シート材料を得ることができる。例えば、本組成物を原料材料上に設置してテープを形成することができる。或いは、シートへ適用して塗布シートを形成させてもよい。目的によっては、シートの両面に接着剤を塗布できることが好ましい。当業者であれば、新規の接着剤を各種のシートや原料材料へ適用でき、しかもシートや原料材料の両面に同時に塗布できることが認識できる。有用な柔軟性原料材料には、紙、プラスチックフィルム、例えばポリ（プロピレン）、ポリ（エチレン）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（テトラフルオロエチレン）、ポリエステル（例、ポリ（エチレンテレフタレート））、ポリイミドフィルム（例、DuPont社のKapton）、酢酸セルロース及びエチルセルロースが含まれる。原料材料は、紙、ナイロン、レーヨン、ガラスもしくはセラミックなどの天然材料もしくは合成材料のみで形成した繊維であってもよいし、また天然繊維もしくは合成繊維またはこれらの混合物によるエアレードウェブなどの不織布であってもよい。さらに、適切な原料材料を、炭素、炭素化ポリマーフィルムまたはセラミックシート材料から形成させてもよい。P S A塗布シート材料は、P S A組成物と共に利用されることが慣例的に知られているいずれの製品の態様でも、例えばラベル、テープ、トランスファータープ（少なくとも1種のリリースライナー上にP S Aが担持されているフィルムから成る）、標示紙、カバー、ワーキングインデックス、等をとることができる。プライマーを使用してもよいが、必ずしもいつも必要わけではない。

試験法

剝離接着力

剝離接着力は、被覆被粘性シート材を試験用支持体から特別な角度及び剝離速度で剝離する際に要する力である。実施例では、この

力を1デシメートル(1dm)幅の被覆シート当たりのニュートンで表示する。手順は以下のとおりである。

試験すべき被覆剤を塗布したシート幅0.127 dmのストリップを、少なくとも1.27 dm幅の紙の試験用支持体の水平面にしっかりと接触させる。2 kgの硬質ゴムローラーを各方向で3回通過させてストリップを適用する。試験用支持体と試験用ストリップとの間に空気泡が捕捉された場合には、その試料は廃棄する。被覆ストリップの自由端を二つ折りにし、剝離角度が約180°になるようにする。その自由端を被覆方試験機のロードセルに張り付ける。紙の試験用支持体を、0.3メートル/分の一定速度でロードセルから支持体を取り出ることができる1マス 30-90秒間試験機のプレートに付着させる。ロールダウン後の保持時間を以下の表に記録する。テープをガラス面から剝離する時のスケールの読みをニュートンで記録する。

略号及び商品名

- AA: アクリル酸
- ABP: 4-アクリロイルオキシベンゾフェノン
- ACM: アクリルアミド
- ACN: アクリロニトリル
- BAm: ビス(4-アクリルアミドまたは1,1'-(1,3-フェニレンジカルボニル)ビス(2-メチルアジリジン)
- EOAc: 酢酸エチル
- HEA: 2-ヒドロキシエチルアクリレート
- HMDI: ビス(4-イソシアナトフェニル)メタン
- HPMMA: 3-ヒドロキシプロピルメタクリレート
- IOA: イソオクチルアクリレート
- ITAA: イタコン酸
- ODMA: オクタデシルメタクリレート

ODMA: オクタデシルメタクリレート

Tyconor AA: E. I. du Pont de Nemours 社より市販されているブセチルアセトン酸チタン

VAZO (商品名) 84: E. I. du Pont de Nemours 社より市販されている2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)

本明細書及び添付の請求の範囲において記載されているパーセンテージは、常に断らない限り重量%を意味する。

実施例1

スターナーと、温度計と、攪拌器と、添加漏斗と、サーモウォッチとを具備した500 mlの4口反応容器に、88グラムのIOAと、62グラムのODMA (EIOAc中固形分48%)と、2グラムのアクリル酸と、107.5グラムの酢酸エチルと、0.2グラムのABPとを添加した。0.3グラムのVAZO (商品名) 84を10グラムの酢酸エチル中に含む溶液を添加漏斗に加えた。次いで、反応容器中の溶液と添加漏斗中の物質との両方をアルゴン（または窒素）でバブリングした。その後、反応容器中の溶液を攪拌しながら55℃に加熱して開始剤を添加した。約25時間後、88-92%の转化率が得られた。次いで、その混合物を溶液からGeorgia Pacific 社製の20ポンドのボンドペーパーへ塗布し、65℃で10分間オープン乾燥した。オープン乾燥後のコーティング厚が約1.0ミルの塗布剤が得られた。そのコーティングをUV光(300ワット/2.5 cmの中圧水銀灯を具備したPPG UV処理機)の下を25メートル/分で3回通過させた。

次いで、この塗布紙を、剝離接着性試験で記載したように、1枚のコピー用紙に付着させた。次いで、1日及び1週間の保持期間後に試験用支持体からの試料の剝離接着性を測定した。

組成、成分の重量%及び試験結果を表1に報告する。

実施例2-4並びに比較例C-1及びC-2

実施例2-4並びに比較例C-1及びC-2を実施例1に記載した手順に従い調製した。それらの組成、成分の重量%及び試験結果を表1に報告する。

表1: 剝離接着力(N/dm)

例	組成	重量%	紙	
			1日	1週間
1	IOA/ODMA/AA/ABP	88/30/2/0.2	30.2	28.1
2	IOA/ODMA/AA/ABP	88/30/4/0.2	49.9	52.8
C-1	IOA/ODMA/AA/ABP	64/30/6/0.2	51.5	51.5
3	IOA/ODMA/ITAA/ABP	88/30/2/0.2	26.9	21.2
4	IOA/ODMA/ITAA/ABP	88/30/4/0.2	42.8	25.0
C-2	IOA/ODMA/ITAA/ABP	64/30/6/0.2	51.4	51.5

試験結果は、本発明の組成物によって良好な剝離接着性が得られたことを示している。

実施例5-10

実施例5-10では、多官能性アジリジンアミドの1,1'-(1,3-フェニレンジカルボニル)ビス(2-メチルアジリジン)を主要成分として使用することについて検討した。これらの実施例は、実施例1に記載した手順に従い調製したが、但し、ABPの代わりに多官能性アジリジンアミドを使用した。この多官能性アジリジンアミドは塗布工程段階に添加した。組成、成分の重量%及び試験結果を表2に報告する。

表2: 剝離接着力(N/dm)

例	組成	重量%	紙	
			1日	1週間
5	IOA/ODMA/AA/BAa	88/30/2/0.05	53.0	77.1
6	IOA/ODMA/AA/BAa	88/30/2/0.1	51.2	65.5
7	IOA/ODMA/AA/BAa	88/30/2/0.15	27.8	54.9
8	IOA/ODMA/AA/BAa	88/30/2/0.5	11.5	18.6
9	IOA/HEA/AA/BAa	88/30/2/0.75	5.17	9.79
10	IOA/ODMA/AA/BAa	88/30/2/1.0	5.41	8.65

試験結果は、本発明の組成物によって良好な剥離接着性が得られたことを示している。

実施例11～22及び比較例C～J

実施例11～22では、中極性モノマーである2-ヒドロキシエチルアクリレート及び2-ヒドロキシプロピルメタクリレートの使用について検討した。これらの実施例は、実施例1に記載した手順に従い調製したが、但し、全部で200gの酢酸エチルを使用した。組成、成分の重量比及び試験結果を表3に報告する。

表3：剥離接着力(N/dm)

例	組成	重量%	1日	1週間
11	10A/QDA/HEA/ABP	64/30/5/0.2	16.3	12.2
12	10A/QDA/HEA/ABP	62/30/8/0.2	7.57	11.5
13	10A/QDA/HEA/ABP	60/30/10/0.2	14.8	17.3
14	10A/QDA/HEA/ABP	58/30/12/0.2	27.4	23.2
15	10A/QDA/HEA/ABP	55/30/15/0.2	29.8	29.5
16	10A/QDA/HEA/ABP	40/30/30/0.2	5.9	5.0
17	10A/QDA/HPMA/ABP	64/30/6/0.2	3.83	3.78
18	10A/QDA/HPMA/ABP	62/30/8/0.2	6.97	7.99
19	10A/QDA/HPMA/ABP	60/30/10/0.2	4.22	3.77
20	10A/QDA/HPMA/ABP	58/30/12/0.2	14.4	9.6
21	10A/QDA/HPMA/ABP	55/30/15/0.2	15.8	19.3
22	10A/QDA/HPMA/ABP	50/30/20/0.2	20.8	21.0
C-J	10A/QDA/HEA/ABP	30/30/40/0.2	51.2	---

試験結果は、本発明の組成物によって良好な剥離接着性が得られたことを示している。比較例C～Jは、本発明における極性モノマーを剥離する必要性を例示している。

実施例23～34

実施例23～34では、各種極性モノマーの使用について検討した。これらの実施例は、実施例1に記載した手順に従い調製した。組成、成分の重量比及び試験結果を表4に報告する。

実施例40～42

実施例40～42では、イソシアネート系接着剤の使用について検討した。これらの実施例は実施例1に記載した手順に従い調製した。組成、成分の重量比を表5に報告する。

表5：剥離接着力(N/dm)

例	組成	重量%	1日	1週間
40	10A/HEA/QDA/HMDI	85/5/30/0.05	53.9	87.9
41	10A/HEA/QDA/HMDI	65/5/30/0.1	23.9	40.9
42	10A/HEA/QDA/HMDI	65/5/30/0.25	4.4	6.2

試験結果は、本発明の組成物によって良好な剥離接着性が得られたことを示している。

概要を述べると、溶融粘度が低い新規であり且つ自明ではない接着剤について記載してきた。本明細書では、本発明の特別な実施例と実施例とについて記載されているが、これらは説明するためのものであり、本発明がこれらによって限定はされないことを理解すべきである。当該技術分野の通常の技能範囲内に包含される変置は、すべての均等物を含む以下の請求の範囲によって規定される本発明の範囲内に含まれるものとみなされる。

表4：剥離接着力(N/dm)

例	組成	重量%	1日	1週間
23	10A/QDA/ACN/ABP	68/30/2/0.4	5.76	10.7
24	10A/QDA/ACN/ABP	55/30/4/0.4	2.17	2.41
25	10A/QDA/ACN/ABP	64/30/6/0.4	0.63	0.31
26	10A/QDA/ACN/ABP	68/30/2/0.4	8.68	11.2
27	10A/QDA/ACN/ABP	66/30/4/0.4	17.2	25.3
28	10A/QDA/ACN/ABP	64/30/8/0.4	49.7	52.0
29	10A/QDA/HEA/ABP	68/30/2/0.4	5.08	5.91
30	10A/QDA/HEA/ABP	66/30/4/0.4	5.63	5.95
31	10A/QDA/HEA/ABP	64/30/8/0.4	10.3	12.2
32	10A/QDA/HPMA/ABP	68/30/2/0.4	9.09	9.63
33	10A/QDA/HPMA/ABP	66/30/4/0.4	8.08	10.3
34	10A/QDA/HPMA/ABP	64/30/8/0.4	4.88	4.60

試験結果は、本発明の組成物によって良好な剥離接着性が得られたことを示している。

実施例35～39

実施例35～39では、架橋剤 Tizer AA の使用について検討した。これらの実施例は実施例1に記載した手順に従い調製したが、但しABPは使用せずに、塗布工程直前に Tizer AA を添加した。組成、成分の重量比及び試験結果を表5に報告する。

表5：剥離接着力(N/dm)

例	組成	重量%	1日	1週間
35	10A/QDA/AA/Tizer AA	68/30/2/0.1	21.7	24.3
36	10A/QDA/AA/Tizer AA	68/30/2/0.25	37.2	25.2
37	10A/QDA/AA/Tizer AA	68/30/2/0.5	16.2	18.6
38	10A/QDA/AA/Tizer AA	68/30/2/0.75	6.78	10.7
39	10A/QDA/AA/Tizer AA	68/30/2/1.0	2.87	4.82

試験結果は、本発明の組成物によって良好な剥離接着性が得られたことを示している。

国際調査報告

PCT/JP 92/11156

1. 発明の名称 INVENTOR'S NAME INVENTOR'S ADDRESS INVENTOR'S PHONE NO. INVENTOR'S TELEFAX NO. INVENTOR'S FAX NO.	
2. 発明の要約 SUMMARY OF THE INVENTION FIELD OF THE INVENTION BACKGROUND OF THE INVENTION SUMMARY OF THE INVENTION BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION INDUSTRIAL APPLICABILITY	
3. 特許請求の範囲 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
4. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
5. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
6. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
7. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
8. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
9. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
10. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
11. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
12. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
13. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
14. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
15. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
16. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
17. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
18. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
19. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
20. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
21. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
22. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
23. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
24. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
25. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
26. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
27. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
28. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
29. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
30. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
31. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
32. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
33. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
34. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
35. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
36. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
37. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
38. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
39. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
40. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
41. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
42. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
43. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
44. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
45. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
46. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
47. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
48. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
49. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
50. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
51. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
52. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
53. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
54. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
55. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
56. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
57. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
58. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
59. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
60. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
61. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
62. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
63. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
64. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
65. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
66. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
67. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
68. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
69. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
70. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
71. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
72. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
73. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
74. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
75. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
76. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
77. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
78. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
79. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
80. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
81. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
82. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
83. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
84. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
85. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
86. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
87. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
88. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
89. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
90. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
91. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
92. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
93. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
94. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
95. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
96. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
97. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
98. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
99. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	
100. 特許請求の範囲の補足 STATEMENTS OF CLAIMS CLAIMS	

[illegible]

This report has been prepared solely for internal use by the members of the Board of Directors of the Bank of America, N.A. It is not intended to be distributed to the public. It is not to be used for any purpose other than the purpose of the Board of Directors. 12/02/93

Pinna document and its number again	Publication date	Pinna Number again	Publication date
US-A-3580574	19-08-75	BE-A-788440	07-01-73
		CA-A-991786	22-05-75
		CH-A-545328	31-01-74
		DE-A-C-2343702	15-03-73
		FR-A-B-2122765	27-04-73
		GB-A-1584482	05-03-75
		IL-A-7827771	09-03-73
		US-A-3738971	12-06-73
EP-A-0189177	22-05-84	JP-B-356587	22-10-87
		AU-A-2054783	10-05-84
		CA-A-1218488	24-03-87
		DE-A-3374844	26-01-88
		FR-A-55098185	05-02-84
		GB-A-2528570	11-06-85
		US-A-4530026	23-04-85
		US-A-4589265	08-07-86
		US-B-4632248	23-09-84
US-A-3883297	28-08-75	JP-C-578099	24-11-79
		JP-A-40018824	18-02-78
		JP-B-34210976	11-05-79
		JP-C-381383	27-12-79
		JP-A-45022923	26-03-74
		JP-B-54314407	08-05-79
		CA-A-1012681	23-05-77
		DE-A-B-2320328	10-01-76
		GB-A-1472652	04-02-76
		IL-A-1308139	13-12-73
		US-A-3971766	27-07-75
US-A-3787518	26-11-72	US-A-3617362	02-11-71
GB-A-1935087	25-04-81	None	

[illegible]

See also: [Aboriginal people's response to the Official History of the Canadian Indian Residential Schools](#), Nov. 19/06

フロントページの幾何

(SI)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, SN, TD, TG), AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, CS, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, UA, US

(72) 発明者 マルマー、ジェフェリー ディー、
アメリカ合衆国、ミネソタ 56133—3427、
セントポール、ポスト オフィス ボック
ス 33427 (番地なし)

【発行日】平成12年5月9日(2000.5.9)

【註】國語辭彙第5-511862

JICF

JKF

平成11年11月29日

技术问答

[illegible]

134

— 1 —